

◎ Int. Cl. ◎日本分類
G 07 c 19/00 16 B 29
G 07 c 17/10 16 B 210-12

◎日本特許序

特許出願公報

昭49-34646

特許公報

◎公告 昭和49年(1974)9月17日

発明の範囲

(全2頁)

I

II

◎ 塩化アルキルの製造方法

◎ 特 権 昭 44-79148
◎ 出 願 昭 44(1969)10月6日
◎ 例 立 者 実務三
川崎市緑区新1丁目17
同 工業会社
富山県中新川郡立山町新田字金屋
10-8-7
同 教授
厚木市戸戸田2-8-7-4
同 千島重雄
横浜市戸塚区戸塚町4-6-7
◎ 代 表 人 化学化工業株式会社
東京都中央区日本橋本町4-2
◎ 代 表 人 介護士 山下由

発明の詳細な説明

本発明は、塩酸脱離アミンと塩化水素とをアミン類またはその塩酸塩の存在下に反応させることを特徴とする塩化アルキルの製造法に関するものである。

塩化アルキル類は、例えばアルキルエトリル、アルキルアミン、アルキルベンゼン、アルキル金属化合物の出発原料として重要であり化学工業において広く用いられている。従来塩化アルキルの製造法は幾々の方法が提案されているが、本発明方法の特徴とするとところは、塩酸としてアミン類またはその塩酸塩を用い塩化アルキル異性体の生成を極度に抑制し高純度の塩化アルキルを工業的に安価に製造することにある。

従来塩化アルキルを製造する方法としてはアルカリ性溶媒とを適当な組成(例えば塩化亜鉛、塩化カルシウム、塩化鉄等の無機塩化物)の存在下で反応させる方法、アルコール、溶媒等および無機塩化物から製造する方法、相当するアルケンに塩化水素を付加させる方法等が知られている。

しかしこれらのいずれの方法においても目的生成物以外の塩化アルキル異性体が相当多量に副生する傾があり、そしてこの異性体は他の塩化半導体と混在しているため而してあるいは化学的処理により分離精製することが極めて困難である。また塩化アルキル異性体の副生の少ない製法を試みとする反応によつても相当する塩化アルキルの生成と比べて塩化アルキルの生成においては非常に収率が低く、また副生する塩酸塩およびその他の副産物との分離、精製操作を繰り必要があり必ずしも有効な方法とは言えない。また近年アルケンと塩化水素を反応させ塩化アルキルを製造し、これに塩化水素を反応させ塩化アルキルを製造する方法も提案されているが異性体の副生を防止することができず操作も複雑である。しかるに本発明方法により塩化アルキルを生成する場合は塩化アルキル異性体の生成を極めて簡単に抑えることができる。

本発明方法において用いられる触媒としては例えばピリジン、キノリン、ビペリジン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ジアルキルアミン、モノアルキルアミン等の芳香族あるいは脂肪族の第1級、第2級あるいは第3級アミン等が挙げられる。これらの触媒は無毒または毒性以上混合して使用することができる。

次に実施例および参考例を示し本発明を詳細に説明する。

実施例 1

ルーチカルアルコール 0.4 g 及びピリジン 1.0 g を 1 l の四塩化炭素入り、密閉しつつ塩化水素ガスを 0.0 m³/min の流量で約 1 時間通じピリジン塩酸塩をつくる。次いで反応物を加温し 1.0 ℃ で保ちながら塩化水素ガスが完全に吸収される速度(平均 1.25 m³/min) で 6 時間反応を行い塩化水素ガスの吸収が止つたところで反応を終了する。反応物は減圧下で蒸留し、留出した塩化オクテルと水とを分離し、塩化

(2)

特公 昭49-36646

8

9

メタキラルを水洗後分離すると塩化オクチル
2.9±0.5gを得る。

この塩化オクチルをガスクロマトグラフィーで
分析した結果塩化α-オクチル9.8±0.3%、副生
物として塩化sec-オクチル0.8±0.1%、クロクチ
ルエーテル9.5±0.5%および低沸点塩化水素1.2%
であった。原料オクチルアルコールより塩化α-
オクチルの収率は9.3±0.6%である。

実施例 2

α-オクチルアルコール2.6±0.4gおよびキノ
リン2.6±0.2gを1ℓの四層フラスコに入れ密閉
しと同様にしてキノリン接触槽をつくる。以下同
様にして反応および蒸留操作を行い塩化オクチル
2.9±1.0gを得る。

この塩化オクチルを実施例1と同様に分析した
結果塩化α-オクチル9.7±0.4%、副生物として
塩化sec-オクチル0.8±0.1%、ジオクチルエーテ
ル1.1±0.2%および低沸点塩化水素1.1%であつた。
原料オクチルアルコールより塩化α-オクチルの
収率は9.3±0.6%である。

実施例 3

実施例2で行なつた反応装置のキノリン接触
槽の入ったフラスコに新たにα-オクチルアルコ
ール2.6±0.4gを加え密閉加熱し1.3±0.1hに保ち
ながら塩化水素ガスを実施例1と同様に通じて反
応を行ない塩化オクチル2.6±0.8gを得る。

この塩化オクチルを分析した結果塩化α-オク
チル9.6±0.7%、副生物として塩化sec-オクチ
ル0.9±0.1%、クロクチルエーテル9.5%および低
沸点塩化水素1.1%であつた。原料オクチルアル
コールより塩化α-オクチルの収率は9.4±1.1%で
ある。

実施例 4

sec-ドデシルアルコール1.8±0.8gとトリブ
チルアミン1.8±0.2gを1ℓの四層フラスコに入れ
攪拌しつつ塩化水素ガスを4.0±0.2mL/minの流
速で約1時間通じトリブチルアミン接触槽をつく
る。次いで反応物を加熱し1.4±0.1hに保ちながら
塩化水素ガスが完全に吸收される速度で1時間攪

拌を行なつた後反応物を減圧下で蒸発する。蒸出
した塩化ドデシルと水を分離し塩化ドデシル層
を水洗後分離すると塩化ドデシル1.9±0.7gを得
る。

この塩化ドデシルを分析した結果sec-ドデシ
ル9.3%およびその他の不純物2.7%であつた。
原料ドデシルアルコールより塩化sec-ドデシル
の収率は9.2±0.8%である。

実施例 5

α-ヘキサデシルアルコール2.4±0.4gおよび
キノリン1.8±0.2gを1ℓの四層フラスコに入れ
密閉加熱しと同様にして反応と蒸留操作を行ない
塩化ヘキサデシル2.6±0.8gを得る。

この塩化ヘキサデシルを分析した結果塩化α-
ヘキサデシル9.7±0.2%、副生物として塩化sec-
-ヘキサデシル9.0±0.5%、ジヘキサデシルエーテ
ル1.1±0.2%および低沸点塩化水素1.1%であつた。
原料ヘキサデシルアルコールより塩化α-ヘキサ
デシルの収率は9.4±0.4%である。

20 比較例 1

実施例1で触媒として用いたビリジンの代わり
に塩化亜鉛を用いた以外は実施例1と同様に反
応させ塩化オクチル2.6±0.8gを得る。

この塩化オクチルを分析した結果塩化α-オク
チル7.4±0.4%、副生物として塩化sec-オクチ
ル8.7%、ジオクチルエーテル1.8±0.7%および低
沸点塩化水素1.2%であつた。原料オクチルアルコ
ールより塩化α-オクチルの収率は6.6±0.6%であ
る。

◎特許請求の範囲

1. 塩和脂肪族一級アルコールと塩化水素とを反
応させるに限り触媒としてアミン類またはその複
数種を含むさせることを特徴とする塩化アルキルの
固分散式製造法。

◎引用文献

特 公 昭46-28886

- 1 -

Extract from:

Japanese Unexamined Patent Application 49-34646

Example 1

5 Pyridine hydrochloride was prepared by placing n-octyl alcohol (260.4 g) and pyridine (158 g) in a 1 l four-necked flask and passing in hydrogen chloride gas at a flow rate of 800 ml/min for approximately 1 hour. The temperature of the reaction product was then raised and
10 reaction was carried out for 6 hours, maintaining the temperature at 130°C whilst hydrogen chloride gas was fed in at a rate (mean, 125 ml/min) whereby it was completely absorbed: the reaction was completed when absorption of hydrogen chloride gas ceased. The
15 reaction product was distilled under reduced pressure and separated into distilled octyl chloride and water; the octyl chloride was washed with water, after which it was separated and 283.5 g of octyl chloride were obtained.

20 The results of analysing the octyl chloride by means of gas chromatography were: n-octyl chloride, 98.23%; by-product sec-octyl chloride 0.02%; dioctyl ether, 0.55% and low boiling hydrocarbons, 1.2%. The yield of n-octyl chloride from raw material octyl alcohol was 93.6%.

Example 2

30 Quinoline hydrochloride was prepared in a similar manner to Example 1, placing n-octyl alcohol (260.4 g) and quinoline (250 g) in a 1 l four-necked flask. Octyl chloride (281.0 g) was obtained in a similar manner by carrying out a reaction and distillation operation in a similar manner to that below.

35 The results of analysis of the octyl chloride carried out in a similar manner to that in Example 1 were: n-octyl chloride, 98.74%; sec-octyl chloride by-product, 0.04%; dioctyl ether, 0.42%; and low boiling

- 2 -

hydrocarbons, 0.8%. The yield of n-octyl chloride from the raw material octyl alcohol was 93.2%.

Example 3

5 A reaction was carried out in a similar manner to Example 1 by adding fresh n-octyl alcohol (260.4 g) to a flask wherein quinoline hydrochloride had been placed after the reaction and distillation carried out in Example 2, the flask was stirred and heated and
10 hydrogen chloride gas was fed in whilst the temperature was maintained at 130°C: octyl chloride (284.3 g) was obtained.

15 The results of analysis of the octyl chloride were: n-octyl chloride, 98.37%; sec-octyl chloride by-product, 0.02%; dioctyl ether, 0.5%; and low boiling hydrocarbons, 1.1%. The yield of n-octyl chloride from the raw material octyl alcohol was 94.1%.

20 Example 4

25 Tributylamine hydrochloride was prepared by introducing sec-dodecyl alcohol (186.3 g) and tributylamine (180 g) into a 1 l four-necked flask and supplying hydrogen chloride gas at a rate of 400 ml/min, with stirring for approximately 1 hour. The temperature of the reaction product was then raised and reaction was carried out for 5 hours, maintaining the temperature at 145°C, at a rate whereby there was complete absorption of hydrogen chloride gas, after which the reaction product was
30 distilled under reduced pressure. The distillate separated into dodecyl chloride and water layers, the dodecyl chloride layer was washed with water, after which it was separated, when 194.7 g of dodecyl chloride was obtained.

35 The results of analysis of the dodecyl chloride were: sec-dodecyl chloride, 97.3% and impurities other than this, 2.7%. The yield of sec-dodecyl chloride from the raw material sec-dodecyl alcohol was 92.3%.

- 3 -

Example 5

n-Hexadecyl alcohol (242.4 g) and quinoline (130 g) were introduced into a 1 l 4-necked flask, after which a reaction and distillation operation were carried out
5 in a similar manner to those in Example 1: 253.2 g of hexadecyl chloride were obtained.

The results of analysis of the hexadecyl chloride were:
n-hexadecyl chloride, 97.82%; by-product sec-hexadecyl
10 chloride, 0.05%; dihexadecyl ether, 1.13%; and low
boiling hydrocarbons, 1.1%. The yield of n-hexadecyl
chloride from the raw material hexadecyl alcohol was
94.0%.

15 Comparative Example 1

A reaction was carried out in a similar manner to
Example 1, with the exception that zinc chloride was
used instead of the pyridine which was employed as a
catalyst in Example 1: 264.3 g of octyl chloride were
20 obtained.

The results of analysis of the octyl chloride were: n-
octyl chloride, 74.4%; by-product sec-octyl chloride,
8.7%; dioctyl ether, 13.7%; and low boiling
25 hydrocarbons, 3.2%. The yield of n-octyl chloride from
the raw material octyl alcohol was 66.2%.

